

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3133302号
(P3133302)

(45) 発行日 平成13年2月5日 (2001.2.5)

(24) 登録日 平成12年11月24日 (2000.11.24)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 4 B 35/195

C 0 4 B 35/16

A

請求項の数12(全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平11-183109	(73) 特許権者	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22) 出願日	平成11年6月29日 (1999.6.29)	(72) 発明者	菅原 潤 東京都千代田区大手町2-6-3 新日本製鐵株式会社内
(65) 公開番号	特開2001-19540(P2001-19540A)	(72) 発明者	森田 英彦 東京都千代田区大手町2-6-3 新日本製鐵株式会社内
(43) 公開日	平成13年1月23日 (2001.1.23)	(72) 発明者	橋本 克己 東京都千代田区大手町2-6-3 新日本製鐵株式会社内
審査請求日	平成11年7月1日 (1999.7.1)	(74) 代理人	100067541 弁理士 岸田 正行 (外2名)
		審査官	三崎 仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒色低熱膨張セラミックス焼結体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学組成が $\text{MgO} : 8.0 \sim 17.2$ 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 22.0 \sim 38.0$ 重量%、 $\text{SiO}_2 : 49.5 \sim 65.0$ 重量%、遷移元素の1種又は2種以上：酸化物換算で合計 $0.1 \sim 2$ 重量%、 $\text{Li}_2\text{O} : 0.1 \sim 2.5$ 重量%の範囲内にあり、化学組成の重量比が $(\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{MgO} \geq 3.0$ 、 $(\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1.2$ で、室温における熱膨張係数の絶対値が $0.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、弾性率（ヤング率）が 100 GPa 以上、比剛性（ヤング率／比重）が $40 \text{ GPa} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}$ 以上であり、その焼結体の色調が黒色であることを特徴とする黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

【請求項2】 焼結体の全反射率が、光波長 $200 \sim 950 \text{ nm}$ の範囲において 17% 以下であることを特徴と

する請求項1に記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

【請求項3】 焼結体の見掛け気孔率が 2% 以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

【請求項4】 焼結体の結晶相の 80% 以上がコーディエライト質の結晶相であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

【請求項5】 室温における熱膨張係数の絶対値が $0.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

【請求項6】 弾性率が 120 GPa 以上、比剛性が $50 \text{ GPa} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}$ 以上であることを特徴とする請求

項1乃至5のいずれかに記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

【請求項7】 化学組成の重量比が $(\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{MgO} \geq 3.65$ 、 $(\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1.3$ であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

【請求項8】 焼結体の焼結条件が、非酸化性ガス雰囲気中で1200～1500℃の範囲で焼結することを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体の製造方法。

【請求項9】 非酸化性ガスが、アルゴン、ヘリウム、窒素、水素のうちの1種又は2種以上のガスであることを特徴とする請求項8に記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体の製造方法。

【請求項10】 原料粉末として、コーディエライト質粉末、タルク、マグネシアスピネル、マグネシア、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系粉末（ペタライト、スポージュメン、ユークリプタイト）、水酸化リチウム、炭酸リチウム、アルミナ粉末、シリカ粉末、カオリン粉末、ムライト粉末の1種又は2種以上を使用することを特徴とする請求項8又は9に記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体の製造方法。

【請求項11】 MgO 源の原料として、 MgO 成分の70%以上を電融コーディエライト粉末、合成コーディエライト粉末、タルク粉末の1種又は2種以上により供給することを特徴とする請求項10に記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体の製造方法。

【請求項12】 焼結方法が、ホットプレス法、HIP法、ガス圧焼結法、常圧焼結法のいずれかであることを特徴とする請求項8乃至11のいずれかに記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、黒色の色調を持ち、室温で非常に低熱膨張かつ剛性及び比剛性の高い黒色低熱膨張セラミックス焼結体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近來、半導体の高集積化や磁気ヘッドの微細化等により、これら半導体や磁気ヘッド等の製造装置（露光機、加工機、組み立て装置等）や測定装置、測定原器、反射鏡等には高い寸法精度や高剛性が求められてきている。これらの装置は、また寸法精度の安定性も重要になってきており、雰囲気温度の変動や装置自身の発熱等によって生じる装置の熱変形を防止することは重要な課題となっており、非常に低熱膨張で剛性及び比剛性（ヤング率／比重）の高い材料が、これら装置の部材として要求されるようになってきている。

【0003】また、上記の各種装置においては、レーザー、紫外線、可視光等の光を露光しあるいは測定する目的の装置が多く、このような装置に用いられる部材は、不要な光の反射（乱反射を含む）や透過を嫌う場合が多く、光の反射や透過が少ない黒色材料が必要とされる場合が多い。

【0004】従来から知られている低熱膨張材料としては、金属ではインバー合金（ $\text{Fe}-\text{Ni}$ 系）やスーパーインバー合金（ $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Co}$ 系）、セラミックスではゼロジュアーガラス、石英ガラス（ SiO_2 ）、酸化チタン含有石英ガラス（ $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ ）などの低熱膨張ガラス、更にチタン酸アルミニウム（ $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ）、コーディエライト（ $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ）系焼結体及びガラス、リチウム・アルミノ・シリケート（ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ）系焼結体及びガラス等が知られている。ただし、これら低熱膨張材料において材料自体を黒色にした例は知られていない。

【0005】低熱膨張金属のスーパーインバー合金は、室温での熱膨張係数は $0.13 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ と低いが、比重が 8.2 g/cm^3 と大きく、ヤング率も 125 GPa とあまり高くない。このため比剛性は $15 \text{ GPa} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}$ 程度と非常に低く機械的な安定性に劣る。ここでいう比剛性とはヤング率（ E ）を比重（ ρ ）で割った値である（比剛性 $=E/\rho$ ）。また、この合金の表面を黒色化するには、表層への黒色 Cr メッキ等の表面コートを用いる方法しかなく、表面コートを行なうと低熱膨張性及び精密加工性に悪影響を及ぼすという問題が生じる。

【0006】石英ガラスは、熱膨張係数が $0.48 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ と低いが、比剛性は $33 \text{ GPa} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}$ 程度と十分ではなく、また色調も透明である。

【0007】ゼロジュアーガラスは測定原器等の用途に広く使用されており、室温での熱膨張係数は $0.02 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ と十分に低いが、色調は透明であり、また製造上複雑な形状の製品や大型形状の製品はその成形が難しい。また、その比剛性及びヤング率はそれぞれ $35.6 \text{ GPa} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}$ 、 90 GPa 程度であり、本発明が目的とする用途に用いるには十分なものではない。

【0008】チタン酸アルミニウムについては、熱膨張係数が $-0.068 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ と低熱膨張係数の焼結体が知られている（「ファインセラミックスカタログ集（1987）」140頁）が、吸水率が1.59%と高く、本発明が目的とする用途に用いるには緻密性が不足し、また黒色の色調を有する焼結体も知られていない。

【0009】リチウム・アルミノ・シリケート系焼結体及びガラスは、熱膨張係数は $-5 \sim 1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ と小さいが、比剛性は $33 \text{ GPa} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}$ 以下と高くはないため機械的な安定性が十分ではなく、またその色調は白色系が主体で黒色色調は得られていない。

【0010】低い熱膨張係数と比較的高い比剛性が得ら

れる焼結体として、コーディエライト系焼結体が知られている。コーディエライト質の焼結体は、室温では $0.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下の低い熱膨張係数と比較的高い比剛性を有しているが、黒色色調が得られたという報告はない。

【0011】特開昭61-72679号公報においては、化学組成を $\text{Li}_2\text{O} : 0.3 \sim 5.5$ 重量%、 $\text{MgO} : 4.1 \sim 16.4$ %、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 20.7 \sim 42.8$ %、 $\text{SiO}_2 : 46.3 \sim 70.1$ %より主としてなり、結晶相の主成分がコーディエライト30%以上、 β -スポージュメン5%以上からなり、 $20^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の温度範囲での熱膨張係数が $2.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ である低熱膨張セラミックス焼結体が開示されている。しかし、この公報には該焼結体の色調については何も記載されておらず、また該公報に記載の方法で製造した焼結体の色調が黒色にならない点が確認されている（後述の実施例における表1のNo. 22参照）。

【0012】特開平10-53460号公報には $\text{Li}_2\text{O} : 1.5 \sim 6.5$ 重量%、 $\text{MgO} : 1.0 \sim 10$ 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 14 \sim 30$ 重量%、 $\text{SiO}_2 : 58 \sim 83$ %よりなり、結晶相としてペタライト、スポージュメン、コーディエライトを共存させた緻密なセラミックスが報告されており、耐熱衝撃に優れることが開示されている。しかし、この公報においても該セラミックスの色調については全く記載されておらず、また該公報に記載の方法で製造した焼結体の色調が黒色にならない点が確認されている（後述の実施例における表1のNo. 23参照）。

【0013】「セラミックス」Vol. 18（1983）No. 5には、陶磁器の彩用に用いられる黒色顔料として、 $\text{Co}-\text{Cr}-\text{Fe}$ 系のスピネル、 $\text{Co}-\text{Mn}-\text{Fe}$ 系スピネル、 $\text{Co}-\text{Mn}-\text{Cr}-\text{Fe}$ 系スピネル、 $\text{Co}-\text{Ni}-\text{Cr}-\text{Fe}$ 系スピネル、 $\text{Co}-\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Cr}-\text{Fe}$ 系スピネル等が紹介され、また灰色顔料として、 SiO_2 に Sb が固溶したもの、 ZrSiO_4 に Co 、 Ni が固溶したものが紹介されている。しかし、これら顔料は陶磁器表面の彩中の発色現象を利用するものであって、焼結体自身を内部まで黒色化するものではない。また、低熱膨張のセラミックス表面に上記彩を使用しようとすると、セラミックスと彩との熱膨張差のために彩にき裂が発生してしまうため、彩の使用は困難である。

【0014】黒色のセラミックスとして、炭化珪素焼結体が市販されており、また特開平8-310860号公報には黒色ジルコニアセラミックス焼結体が開示されており、また特開平4-50160号公報には高剛性黒色アルミナ焼結体の製造方法が、特開平6-172034号公報には黒色窒化珪素質焼結体がそれぞれ開示されている。これら焼結体は黒色ではあるが、室温での熱膨張係数はそれぞれ、炭化珪素で $2.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、ジル

コニアで $7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、アルミナで $5.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、窒化珪素で $1.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 程度であり、本発明が目的としている低熱膨張係数を実現することはできていない。

【0015】なお、本発明において、室温とは $20^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ の温度範囲をいい、本明細書において室温とはすべてこの温度範囲を示すものである。

【0016】特公昭57-29436号公報には、コーディエライト焼結体を緻密化するために遷移元素酸化物として Zn 、 V 、 Nb 、 Cr 、 Mo 、 W を添加する技術が記載されている。しかし、得られた焼結体の熱膨張係数は $0.96 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ とあまり低くなく、また吸水率が4.6%であって十分に緻密化されていないため剛性も高くはない。更に色調については全く触れられていない。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】以上述べたように、黒色でかつ低熱膨張で、しかも構造材料として使用可能な程度に大きな剛性及び比剛性を有するような材料は現在まで知られていなかった。

【0018】本発明は、黒色の色調を持ち、室温で非常に低熱膨張かつ剛性及び比剛性の高い黒色低熱膨張セラミックス焼結体及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の要旨とするところは以下のとおりである。

(1) 化学組成が $\text{MgO} : 8.0 \sim 17.2$ 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 22.0 \sim 38.0$ 重量%、 $\text{SiO}_2 : 49.5 \sim 65.0$ 重量%、遷移元素の1種又は2種以上：酸化物換算で合計 $0.1 \sim 2$ 重量%、 $\text{Li}_2\text{O} : 0.1 \sim 2.5$ 重量%の範囲内にあり、化学組成の重量比が $(\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{MgO} \geq 3.0$ 、 $(\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1.2$ で、室温における熱膨張係数の絶対値が $0.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、弾性率（ヤング率）が 100GPa 以上、比剛性（ヤング率／比重）が $40\text{GPa} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}$ 以上であり、その焼結体の色調が黒色であることを特徴とする黒熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

(2) 焼結体の全反射率が、光波長 $200 \sim 950\text{nm}$ の範囲において17%以下であることを特徴とする上記(1)に記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

(3) 焼結体の見掛け気孔率が2%以下であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

(4) 焼結体の結晶相の80%以上がコーディエライト質の結晶相であることを特徴とする上記(1)乃至(3)のいずれかに記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

(5) 室温における熱膨張係数の絶対値が $0.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする上記(1)乃至

(4)のいずれかに記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

(6) 弾性率が 120 GPa 以上、比剛性が $50\text{ GPa} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}$ 以上であることを特徴とする上記(1)乃至(5)のいずれかに記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

(7) 化学組成の重量比が $(\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{MgO} \geq 3.65$ 、 $(\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1.3$ であることを特徴とする上記(1)乃至(6)のいずれかに記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

(8) 焼結体の焼結条件が、非酸化性ガス雰囲気で $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$ の範囲で焼結することを特徴とする上記(1)乃至(7)のいずれかに記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体の製造方法。

(9) 非酸化性ガスが、アルゴン、ヘリウム、窒素、水素のうちの1種又は2種以上のガスであることを特徴とする上記(8)に記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体の製造方法。

(10) 原料粉末として、コーディエライト質粉末、タルク、マグネシアスピネル、マグネシア、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系粉末(ペタライト、スボージュメン、ユークリプタイト)、水酸化リチウム、炭酸リチウム、アルミナ粉末、シリカ粉末、カオリン粉末、ムライト粉末の1種又は2種以上を使用することを特徴とする上記(8)又は(9)に記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体の製造方法。

(11) MgO 源の原料として、 MgO 成分の70%以上を電融コーディエライト粉末、合成コーディエライト粉末、タルク粉末の1種又は2種以上により供給することを特徴とする上記(10)に記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体の製造方法。

(12) 焼結方法が、ホットプレス法、HIP法、ガス圧焼結法、常圧焼結法のいずれかであることを特徴とする上記(8)乃至(11)のいずれかに記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体の製造方法。

【0020】本発明の焼結体は、化学組成の主成分を $\text{MgO} : 8.0 \sim 17.2$ 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 22.0 \sim 38.0$ 重量%、 $\text{SiO}_2 : 49.5 \sim 65.0$ 重量% とし、これによって結晶組成を主にコーディエライト質結晶相とすることによって本発明が目的とする室温での低熱膨張係数及び高比剛性を確保することができる。

【0021】本発明のように室温での低熱膨張係数の確保を目的とする場合、 Li_2O は必須成分とはならない。一方、 Li_2O を含有することによって焼結性が向上し、緻密な焼結体を得られやすくなり、また焼結体中の反応(物質移動)を比較的低温から活性化することにより、

黒色化がより低温から始まり、最終的に得られる焼結体により黒色化するという効果を得ることができる。

【0022】本発明の焼結体はまた、遷移元素の1種又は2種以上を酸化物換算で合計 $0.1 \sim 2$ 重量%含有し、化学組成の重量比を $X = (\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{MgO} \geq 3.0$ 、 $Y = (\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1.2$ とし、非酸化性ガス雰囲気で $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$ の範囲で焼結することにより、本発明が目的とする黒色色調を得ることができる。

【0023】

【発明の実施の形態】焼結体が黒色色調か否かを定量的に測定する方法としては、色差計により色差によって表現する方法、あるいはJIS K7105に規定する全反射率を用いる方法を採用することができる。本発明の焼結体を適用する用途においては、乱反射を含む光の反射を嫌う用途であり、全反射率を用いて評価するのが最も適している。全反射率とは、正反射成分と拡散反射成分とを、球状の積分球を使用して合わせて測定したものである。ここではJIS K7105に従って測定した。

【0024】通常、レーザー光や紫外線を使用する装置に使用する部材で、黒色色調を必要とする部材においては、ブラッククロームメッキ処理品やブラックアルマイト処理品が使用される。これらの処理品の全反射率は、ブラッククロームメッキ処理品では光波長 $200 \sim 950\text{ nm}$ において $5 \sim 7\%$ 、ブラックアルマイト処理品では光波長 $200 \sim 650\text{ nm}$ において $6 \sim 8\%$ 、 $700 \sim 950\text{ nm}$ では $10 \sim 60\%$ となる。全反射率は低ければ低いほど光の反射を防止するので好ましいが、一般的に光波長 $200 \sim 950\text{ nm}$ の範囲で全反射率が 17% 以下であれば、上記光の反射を嫌う装置の部材においても実用上問題なく用いることができる。全反射率は 12% 以下であればより好ましい結果を得ることができる。

【0025】本発明においては、本発明が目的とする黒色色調の焼結体を得るために、着色補助剤として焼結体中に遷移元素の1種又は2種以上を酸化物換算で合計 $0.1 \sim 2$ 重量%含有し、化学組成の重量比を $X = (\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{MgO} \geq 3.0$ 、 $Y = (\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1.2$ とし、非酸化性ガス雰囲気で $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$ の範囲で焼結することを特徴とする。これにより、焼結体の全反射率を本発明範囲内とすることができる。

【0026】着色補助剤としての遷移元素は、酸化物換算の含有量が合計 0.1% 以下では十分な黒色色調を得ることができない。また、 2% 以上では焼結体中に低融点の化合物が生成され、発泡現象や密度・剛性の低下等をもたらすので好ましくない。遷移元素の酸化物換算含有量は $0.3 \sim 1$ 重量%がより好ましく、この範囲の含

有量とすることにより十分な黒色度をもち、しかも緻密で剛性の高い焼結体を得ることができる。

【0027】本発明で用いる遷移元素としては、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等の第1遷移元素が最も優れている。

【0028】焼結体主成分の $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ の重量組成比において、 SiO_2 の量が少なくなると黒色発色が薄くなる。また、含有する Li_2O は、焼結途中では $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 焼結体として一部の SiO_2 を固定するため、その分の SiO_2 量は差し引いて考える必要があり、実験的には差し引くべき SiO_2 量は $8 \times Li_2O$ 程度と考えられる。そのため、本発明においては黒色発色を得るために化学組成の重量比を $X = (SiO_2 - 8 \times Li_2O) / MgO \geq 3.0$ 、 $Y = (SiO_2 - 8 \times Li_2O) / Al_2O_3 \geq 1.2$ の組成比にする必要がある。より好ましくは、 $X = (SiO_2 - 8 \times Li_2O) / MgO \geq 3.65$ 、 $Y = (SiO_2 - 8 \times Li_2O) / Al_2O_3 \geq 1.3$ とする。 SiO_2 の組成比を上記のように確保することによって十分な黒色調が得られる理由は十分に明らかではないが、結晶中での $Si-O$ 結合中の酸素欠陥の状況が何らかの要因になっているものと推定される。

【0029】黒色色調を得るためには焼結体の焼結雰囲気及び焼結温度が重要であり、通常の焼結で採用されているような空気中の焼成では薄灰色系や青色系等の着色しか得られない。本発明のように非酸化性雰囲気において $1200 \sim 1500^\circ C$ の温度で焼結することによりはじめて黒色色調の焼結体を得ることができる。このような雰囲気・温度で黒色色調が得られる理由についても、上記と同様に酸素欠陥が何らかの要因になっているものと考えられる。

【0030】焼成雰囲気としては、アルゴン・ヘリウム・窒素・水素等の非酸化性ガスを用いることができる。また、アルゴン等の不活性ガス中に一部水素ガスを混入して還元焼成を行なってもよく、これにより黒色化をより向上することができる。

【0031】焼成温度については、 $1200^\circ C$ 未満では十分緻密な焼結体を得られにくく、また焼結体が緻密化したとしても色調の黒色化が十分には進まない。また、 $1500^\circ C$ を超える焼成温度では焼結体の結晶相の溶融が発生し、焼結体が溶融したり膨れが発生して正常な焼結体を得ることができない。焼成温度としては $1275^\circ C \sim 1450^\circ C$ の範囲とすることがより好ましい。

【0032】本発明の焼結体の熱膨張係数については、最近の高集積半導体や微細化磁気ヘッド等の製造装置に必要な寸法精度と安定性を維持する必要上、室温における熱膨張係数の絶対値が $0.6 \times 10^{-6} / ^\circ C$ 以下であることが必要である。更により高精度の熱安定性を要求される精密部材においてはゼロ膨張に近い熱膨張係数が必要で、室温での熱膨張係数の絶対値は $0.3 \times 10^{-6} /$

$^\circ C$ 以下（即ち $-0.3 \sim 0.3 \times 10^{-6} / ^\circ C$ ）であることが望ましい。ここで熱膨張係数におけるマイナスの数値は温度が上がると部材が縮むことを意味している。室温における狭い温度範囲においては、本発明の焼結体組成領域においてマイナスの熱膨張係数を有する焼結体も存在する。

【0033】焼結体の剛性（ヤング率）については、一定の空間内で精密な構造体として使用するためには、 $100 GPa$ 以上のヤング率を有する剛性が必要であり、最適には $120 GPa$ 以上であることが望ましい。ヤング率が $100 GPa$ より低くなると、部材の変形を抑えるためには構造体を肉厚かつ大型化しなくてはならなくなり、好ましくない。

【0034】また、焼結体が端面支持軸等の部分支持部材に使用される場合には、構造体として十分な精度を保つためには比剛性（ヤング率／比重）も高くなくてはならない。本発明においては $40 GPa \cdot cm^3 / g$ 以上の比剛性が必要である。好ましくは $50 GPa \cdot cm^3 / g$ 以上の比剛性が必要である。

【0035】本発明の焼結体は、化学組成の主成分を $MgO : 8.0 \sim 17.2$ 重量%、 $Al_2O_3 : 22.0 \sim 38.0$ 重量%、 $SiO_2 : 49.5 \sim 65.0$ 重量%とし、これによって焼結体の結晶相を主にコーディエライト質の結晶相とし、室温における熱膨張係数の絶対値、弾性率（ヤング率）、比剛性（ヤング率／比重）を本発明範囲内の値とすることができる。 Li_2O は必須成分ではないが、 Li_2O を含有することによって焼結性が向上し、また黒色化を促進する。

【0036】 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 の化学組成については、焼結体の結晶相を主にコーディエライト質の結晶相とするために上記組成範囲とする。 MgO や Al_2O_3 組成が多くなるとスピネル、ムライト、フォルステライト等の熱膨張係数が高い結晶相が多くなり、焼結体全体の熱膨張係数が $0.6 \times 10^{-6} / ^\circ C$ を超えてしまう。また、 MgO や Al_2O_3 が少なすぎるとコーディエライト質の結晶相が少なくなってしまう。 SiO_2 が多くなると弾性率の低下を招き、少ないスピネル、ムライト、フォルステライト等の高熱膨張係数の結晶が多くなる。

【0037】本発明の焼結体は、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 に加え、 Li_2O を添加することによって焼結性を向上させることができ、その結果、緻密な焼結体を得られやすくなり、また焼結体中の反応（物質移動）を比較的低温から活性化することにより、黒色化がより低温から始まり、最終的に得られる焼結体により黒色化するという効果を得ることができる。ただし、 Li_2O の添加量が 2.5% を超えると弾性率の低下が著しいので好ましくない。また、 Li_2O の添加効果を得るためには 0.1% 以上を添加することが好ましい。更に、 Li_2O の添加量を $0.2 \sim 1.0\%$ とすることにより、熱膨

張率の絶対値が $0.1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下という熱膨張率が非常に低い焼結体を得ることもできる。

【0038】本発明において、良好な低熱膨張係数と剛性を得るためには、焼結体中のコーディエライト質の結晶相は全体の80%以上、最適には90%以上であることが好ましい。本発明におけるコーディエライト質の結晶相とは、純粋なコーディエライト結晶に加え、X線回折によりコーディエライトの回折ピークを持つがLiや遷移元素等の固溶により格子定数が変化した結晶相を含む結晶相を意味する。

【0039】本発明の焼結体の結晶相としては、コーディエライト質結晶相単相でもよく、また $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶相（β-スポンジューメン、ユークリプタイト、ベタライト）を含んでも良い。これら結晶相以外の結晶相は低熱膨張率を得る観点からは含まないほうが望ましいが、含有量が5%以下であれば大きな影響はない。

【0040】本発明の焼結体を製造するための焼結方法のうち、焼成雰囲気及び焼成温度については既に述べたとおりである。

【0041】更に焼結方法としては、ホットプレス法、HIP (Hot Isostatic Press) 法、ガス圧焼結法、常圧焼結法のうちから選んで適用することができる。ホットプレス法、HIP法、ガス圧焼結法は、低融点物質の発泡を抑えてより高い温度で焼結できる点において優れており、常圧焼結法では焼結できない組成範囲においても焼結体を得ることができる。経済的には常圧焼結法が最も優れており、複雑で大型の部材にも適用できる。このように、焼結方法は用途により使い分けることができる。

【0042】また、HIP法やホットプレス法ではポアレズ材料（鏡面材料）を得ることができるため、反射鏡用材料、あるいは気孔へのゴミ付着を嫌うチャック用部材・搬送用ハンド部材の製造のために適用することができる。

【0043】本発明の焼結体は、その用途が精密用途であるため、寸法や幾何精度の経時変化やアウトガス発生があつてはならず、そのため緻密な焼結体であることが要求される。そのためには見掛け気孔率は2%以下、より好ましくは0.2%以下であることが必要である。本発明の剛性を確保するためにも見掛け気孔率を2%以下にすることが必要である。今までに述べた本発明の焼結体の製造方法を採用することにより、見掛け気孔率を上記本発明範囲内とすることができる。

【0044】本発明の焼結体を製造するための原料粉末として以下の材料を使用することができる。

【0045】MgO源としては電融コーディエライト、合成コーディエライト、タルク、マグネシア、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、マグネシアスピネルが、SiO₂源としてシリカが、Al₂O₃源としてアル

ミナが、Al₂O₃・SiO₂複合源としてはカオリン、ムライトが使用できる。

【0046】電融コーディエライト、合成コーディエライトはSiO₂・Al₂O₃源としても、マグネシアスピネルはAl₂O₃源としても、タルクはSiO₂源としても機能する。

【0047】MgO源の原料としては、焼結体の全MgO成分の70%以上を電融コーディエライト、合成コーディエライト、タルクから供給することが好適である。これらの原料の占める比率を全MgO成分の70%以上とすることにより、黒色化の程度がより向上するからである。このような現象が起こる原因は明確にはなっていないが、焼結中期から終期にかけての焼結体中の結晶相の違いが影響しているものと考えられる。

【0048】また、大型形状や複雑形状品の焼成歩留まり向上の点においても、電融コーディエライト、合成コーディエライト、タルクの原料を使用することが好適である。

【0049】Li₂O源としては炭酸リチウム、酸化リチウム、β-スポンジューメン、ユークリプタイト、ベタライト粉末等が使用できる。大型形状や複雑形状品の焼結性を向上させる点からはβ-スポンジューメン、ユークリプタイト、ベタライト粉末が原料粉末としては特に好適である。

【0050】遷移元素源としては、遷移元素の酸化物・水酸化物・硝酸塩・炭酸塩、あるいはこれらの金属粉が使用できる。

【0051】

【実施例】原料粉末としては、マグネシア（平均粒径0.2 μm）、タルク（平均粒径5 μm）、電融コーディエライト（平均粒径3 μm）、合成コーディエライト（平均粒径2.5 μm）、水酸化マグネシウム（平均粒径0.5 μm）、炭酸マグネシウム（平均粒径1 μm）、炭酸リチウム（平均粒径2 μm）、酸化リチウム（平均粒径1 μm）、β-スポンジューメン（平均粒径5 μm）、ユークリプタイト（平均粒径5 μm）、ベタライト（平均粒径4 μm）、シリカ（溶融シリカ平均粒径0.7 μm）、アルミナ（平均粒径0.3 μm）、カオリン（平均粒径2.5 μm）、ムライト（平均粒径1 μm）を使用した。なお、合成コーディエライトとしては、マグネシア、シリカ、アルミナ粉末をコーディエライト結晶の理論組成（2MgO・2Al₂O₃・5SiO₂）にて混合し、1420℃で10時間反応させてコーディエライト化した顆粒を粉砕して使用した。

【0052】遷移元素源の原料としては、それぞれの遷移元素の酸化物・水酸化物・硝酸塩・炭酸塩あるいは金属粉を用いた。

【0053】

【表1】

	No.	使用原料粉末	化学組成(重量%)						
			MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Li ₂ O	X (*1)	Y (*2)	着色補助剤 (*3)
本 発 明 例	1	タルク・ペタライト ムライト・シリカ	13.1	35.0	51.1	0.3	3.71	1.38	Fe ₂ O ₃ 0.3% CoO 0.2%
	2	電融コーディエライト・シリカ ユークリプタイト・ムライト	9.8	28.4	60.4	0.6	5.67	1.96	Fe ₂ O ₃ 0.6% Cr ₂ O ₃ 0.2%
	3	タルク・βスポージュール カオリン・アルミナ	10.6	36.2	52.4	0.1	4.87	1.43	Fe ₂ O ₃ 0.7%
	4	電融コーディエライト・シリカ ペタライト・アルミナ	12.6	32.3	54.5	0.4	4.07	1.59	Fe ₃ O ₄ 0.2%
	5	タルク・カオリン・アルミナ 炭酸リチウム・シリカ	15.8	22.4	60.8	0.2	3.72	2.64	硫酸ニッケル 0.4% Cr ₂ O ₃ 0.3%
	6	合成コーディエライト・シリカ 水酸化リチウム・ムライト	9.8	29.5	57.5	2.0	4.23	1.41	Fe ₂ O ₃ 1.0% Cr ₂ O ₃ 0.2%
	7	タルク・βスポージュール アルミナ・シリカ・マグネシア	11.5	33.4	54.2	0.7	4.23	1.46	Fe ₂ O ₃ 0.2%
	8	電融コーディエライト・シリカ ペタライト・アルミナ	8.2	29.7	60.2	1.4	5.98	1.65	酸化銅 0.3% 炭酸マンガ 0.2%
	9	電融コーディエライト・シリカ ユークリプタイト・ムライト	11.3	30.3	57.9	0.2	4.98	1.86	Cr ₂ O ₃ 0.3%
	10	タルク・ペタライト・シリカ 水酸化マグネシウム・アルミナ	13.0	33.4	51.7	0.4	3.73	1.45	Fe ₂ O ₃ 1.0% CoO 0.5%
	11	電融コーディエライト・シリカ βスポージュール・アルミナ	12.3	33.0	53.7	0.6	3.98	1.48	Fe ₂ O ₃ 0.4%
	12	タルク・マグネシア 炭酸リチウム・シリカ・カオリン	13.8	24.2	60.2	0.8	3.90	2.22	Fe ₂ O ₃ 0.7% Cr ₂ O ₃ 0.3%
	13	電融コーディエライト・シリカ 酸化リチウム・アルミナ	15.2	32.0	51.9	0.1	3.36	1.60	Fe ₂ O ₃ 0.8%
	14	タルク・βスポージュール アルミナ・シリカ	9.9	30.1	58.4	1.0	5.09	1.67	Fe ₂ O ₃ 0.3% 酸化ニオブ 0.3%
	15	合成コーディエライト・シリカ βスポージュール・アルミナ	8.5	28.9	60.4	1.2	5.98	1.76	Fe ₃ O ₄ 1.0%
比 較 例	17	タルク・アルミナ・シリカ βスポージュール・ムライト	14.8	36.2	48.2	0.5	2.99	1.22	Fe ₂ O ₃ 0.3%
	18	電融コーディエライト・タルク シリカ・酸化リチウム・アルミナ	18.5	26.3	54.3	0.2	2.85	2.00	Fe ₂ O ₃ 0.7%
	19	タルク・カオリン・シリカ 酸化リチウム・アルミナ	16.4	20.9	61.8	0.1	3.72	2.92	酸化銅 0.5% Cr ₂ O ₃ 0.3%
	20	電融コーディエライト・シリカ 酸化リチウム・ムライト	12.5	34.8	52.3	0.4	3.93	1.41	なし
	21	合成コーディエライト・シリカ βスポージュール・アルミナ	8.5	28.9	60.4	1.2	5.98	1.76	Fe ₂ O ₃ 1.0%
	22	タルク・ペタライト 炭酸リチウム・アルミナ	9.3	31.8	56.5	2.4	4.01	1.17	なし
	23	タルク・カオリン βスポージュール	5.7	30.6	58.4	5.3	2.81	0.52	なし

*1 $X = (\text{SiO}_2 - 8 \times \text{LiO}_2) / \text{MgO}$ (重量比)*2 $Y = (\text{SiO}_2 - 8 \times \text{LiO}_2) / \text{Al}_2\text{O}_3$ (重量比)

*3 着色補助剤は酸化物換算の重量%

	No.	焼結法 焼結温度	雰囲気 ガス	室温熱 膨張係 数 $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	見掛け 気孔率 %	ヤング 率 GPa	比剛性 $\text{GPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$	全反 射率 %	コーディエ ライト質結 晶相比率 %
本 発 明 例	1	ホットプレス 1420°C	アルゴン +水素5%	0.14	0	141	52.2	9.8	100
	2	ガス圧 1400°C	アルゴン	0.11	0	112	48.2	11.2	100
	3	HIP 1375°C	アルゴン	0.21	0	157	58.8	9.2	96
	4	常圧焼結 1370°C	アルゴン	0.01	0.1	134	54.2	11.8	100
	5	ホットプレス 1420°C	アルゴン +水素5%	0.35	0	121	51.5	14.5	91
	6	ガス圧 1420°C	アルゴン	-0.09	0	120	46.5	15.2	96
	7	常圧焼結 1390°C	アルゴン +水素5%	0.14	0.2	129	50.6	12.2	100
	8	ガス圧 1290°C	アルゴン	-0.18	0	108	48.0	15.2	97
	9	常圧焼結 1385°C	ヘリウム	0.04	0.1	147	59.8	11.2	100
	10	ホットプレス 1420°C	アルゴン +水素5%	0.05	0	138	53.2	8.9	100
	11	常圧焼結 1350°C	アルゴン	-0.01	0.1	128	54.4	10.9	100
	12	ホットプレス 1320°C	アルゴン +水素5%	0.28	0	118	49.8	9.7	97
	13	ガス圧 1450°C	アルゴン	0.52	0	185	68.5	10.2	86
	14	ホットプレス 1250°C	アルゴン	0.18	0	121	50.0	16.1	100
	15	常圧焼結 1300°C	アルゴン +水素5%	0.25	0.1	120	52.0	7.9	98
比 較 例	17	ホットプレス 1400°C	アルゴン +水素5%	1.95	0	141	50.2	38.2	89
	18	ガス圧 1450°C	アルゴン	1.42	0	145	55.0	19.3	76
	19	常圧焼結 1300°C	アルゴン	0.98	0.4	82	40.0	18.5	72
	20	常圧焼結 1390°C	アルゴン	0.15	0.1	117	46.6	29.7	97
	21	常圧焼結 1180°C	アルゴン +水素5%	0.42	5.1	72	36.2	43.5	54
	22	常圧焼結 1370°C	空気	0.52	0.9	88	39.0	80.2	55
	23	常圧焼結 1280°C	空気	0.60	2.8	65	32.0	74.6	46

【0055】表1に示すように、本発明例No. 1～15、比較例No. 17～23について、それぞれ上記原料粉末を用いて表1に示す化学組成になるように調合し、樹脂バインダー3重量部を加え、水を溶媒としてアルミナボットミル中で24時間混合した。このスラリーを乾燥造粒し、静水圧1500kg/cm²の圧力で成形した。得られた成形体を空気中で500°Cまで昇温し

て樹脂バインダーを脱脂した。

【0056】これら脱脂した成形体を、表2に記載の焼結方法、焼結雰囲気、焼結温度にて焼結した。ホットプレス法においては面圧400MPaにて、ガス圧焼結法ではガス圧50kg/cm²にて、HIP法では常圧焼結後に1500気圧・1300°Cにて焼結を行なった。焼結時間は表中の温度にて常圧焼結・ガス圧焼結の場合

は 4 時間、ホットプレス法・HIP 法では 1 時間である。

【0057】得られた焼結体の室温における熱膨張係数、全反射率、見掛け気孔率、ヤング率、比剛性、コーディエライト質結晶相比率を測定した。結果を表 2 に示す。全反射率は J I S K 7 1 0 5 に従って測定した。室温の熱膨張係数測定は、精密な測定が必要なため、低熱膨張ガラスの熱膨張係数測定のための J I S R 3 2 5 1 (二重光路マイケルソン型レーザー干渉方式) によって測定を行なった。見掛け気孔率はアルキメデス法により測定した。コーディエライト質結晶相比率は X 線回折により測定し、純粋なコーディエライト結晶及びコーディエライトの回折ピークを持つ Li や遷移元素等の固溶等により格子定数が変化した結晶相をも含む結晶相をコーディエライト質結晶相として計上した。

【0058】No. 1～15 が本発明例であり、いずれも良好な成績を得ることができた。

【0059】No. 17～23 が比較例である。No. 17 は SiO₂ 組成が本発明範囲から外れ、比率 X も本発明範囲から外れているため、熱膨張係数、全反射率が本発明範囲外であった。No. 18 は MgO 組成と比率 X が本発明範囲から外れ、熱膨張係数、全反射率とコーディエライト質結晶相比率が本発明範囲外であった。No. 19 は Al₂O₃ 組成が本発明範囲から外れ、熱膨張係数、ヤング率、全反射率、コーディエライト質結晶相比率が本発明範囲外であった。No. 20 は遷移元素を

添加していないため、全反射率が本発明範囲外であった。No. 21 は焼結温度が本発明の下限以下であったため、見掛け気孔率、ヤング率、比剛性、全反射率、コーディエライト質結晶相比率が本発明範囲外であった。No. 22 は比率 Y が本発明範囲外であり、遷移元素を添加せず、焼結を空気中で行なっている。特開昭 61-72679 号公報に記載の方法を実施したものである。その結果、全反射率は大幅に本発明範囲から外れ、ヤング率、比剛性、コーディエライト質結晶相比率も本発明範囲外であった。No. 23 は MgO、Li₂O 組成、比率 X、Y が本発明範囲から外れ、遷移元素を添加せず、焼結を空気中に行なっている。特開平 10-53460 号公報に記載の方法を実施したものである。その結果、全反射率は大幅に本発明範囲から外れ、見掛け気孔率、ヤング率、比剛性、コーディエライト質結晶相比率も本発明範囲外であった。

【0060】

【発明の効果】本発明により、黒色の色調を持ち、室温で非常に低熱膨張かつ剛性及び比剛性の高い黒色低熱膨張セラミックス焼結体及びその製造方法を実現することができた。これにより、最近の高集積半導体や微細化磁気ヘッド等の製造装置に必要な寸法精度と安定性を確保しつつ、レーザー光や紫外線を使用する装置において黒色色調を必要とする部材に要求される品質をはじめて実現することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 野瀬 哲郎
川崎市中原区井田 3 丁目 35 番 1 号 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

(56)参考文献 特開 昭63-210060 (J P, A)
特開 平11-343168 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C04B 35/195